

METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS

Publication number: WO0162662

Publication date: 2001-08-30

Inventor: MILLET CYRILLE (FR); GARY DANIEL (FR); ARPENTINIER PHILIPPE (FR)

Applicant: AIR LIQUIDE (FR); MILLET CYRILLE (FR); GARY DANIEL (FR); ARPENTINIER PHILIPPE (FR)

Classification:

- international: *B01D53/04; B01D53/047; B01D53/22; B01D61/58; C01B3/36; C01B3/38; C01B3/50; C01B3/56;*






B01D53/04; B01D53/047; B01D53/22; B01D61/58; C01B3/00; (IPC1-7): C01B3/38; B01D53/04; B01D53/047; B01D53/22; C01B3/50; C01B3/56

- European: B01D53/04T; B01D53/047; B01D53/22; B01D53/22F; C01B3/38D; C01B3/50B; C01B3/56

Application number: WO2001FR00519 20010222

Priority number(s): FR20000002309 20000224

Also published as:

 US6929668 (B2)
 US2003009943 (A1)
 FR2805531 (A1)
 EP1259458 (A0)
 CN1406207 (A)

[more >>](#)

Cited documents:

 WO9915483
 US5720901
 US5486313
 WO9006282
 US5968457

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **WO0162662**

The invention concerns a method for producing a gas mixture containing hydrogen and carbon monoxide, and optionally nitrogen, from at least a hydrocarbon such as methane, propane, butane or LPG or natural gas, which consists in performing a partial catalytic oxidation (1) of one or several hydrocarbons, at a temperature of 500 DEG C, at a pressure of 3 to 20 bars, in the presence of oxygen or a gas containing oxygen, such as air, to produce hydrogen and carbon monoxide; then in recuperating the gas mixture which can subsequently be purified or separated, by pressure swing adsorption, temperature swing adsorption or by permeation (3), to produce hydrogen having a purity of at least 80 % and a residue gas capable of supplying a cogeneration unit. In another embodiment, the gas mixture can subsequently be purified of its water vapour impurities and carbon dioxide to obtain a thermal treatment atmosphere containing hydrogen, carbon monoxide and nitrogen.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 août 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/62662 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 3/38,
3/56, 3/50, B01D 53/047, 53/04, 53/22

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00519

(22) Date de dépôt international :
22 février 2001 (22.02.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/02309 24 février 2000 (24.02.2000) FR

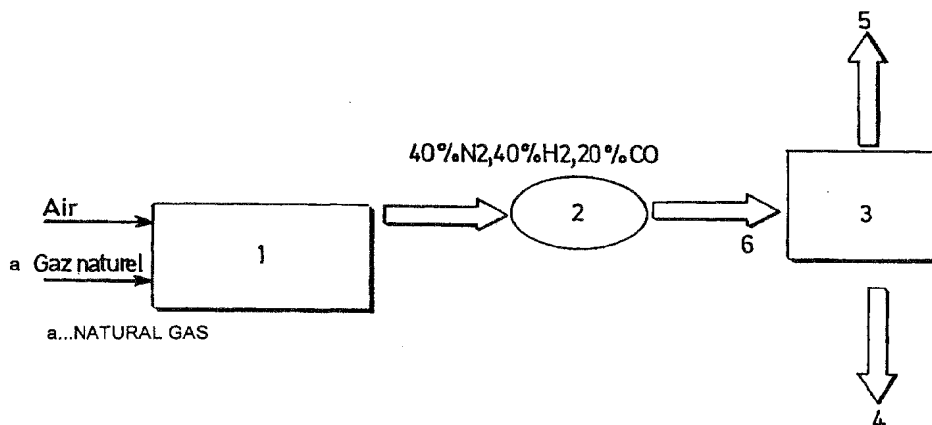
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MILLET,
Cyrille [FR/FR]; 74, boulevard Montparnasse, F-75014
Paris (FR). GARY, Daniel [FR/FR]; 10, allée de Belle
Île, Le Manet, F-78180 Montigny le Bretonneux (FR).
ARPENTINIER, Philippe [FR/FR]; 36, rue du Roseau,
F-78610 le Perray en Yvelines (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS

(54) Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR OXYDATION PARTIELLE D'HYDROCARBURES



(57) Abstract: The invention concerns a method for producing a gas mixture containing hydrogen and carbon monoxide, and optionally nitrogen, from at least a hydrocarbon such as methane, propane, butane or LPG or natural gas, which consists in performing a partial catalytic oxidation (1) of one or several hydrocarbons, at a temperature of 500 °C, at a pressure of 3 to 20 bars, in the presence of oxygen or a gas containing oxygen, such as air, to produce hydrogen and carbon monoxide; then in recuperating the gas mixture which can subsequently be purified or separated, by pressure swing adsorption, temperature swing adsorption or by permeation (3), to produce hydrogen having a purity of at least 80 % and a residue gas capable of supplying a cogeneration unit. In another embodiment, the gas mixture can subsequently be purified of its water vapour impurities and carbon dioxide to obtain a thermal treatment atmosphere containing hydrogen, carbon monoxide and nitrogen.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'azote, à partir d'au moins un hydrocarbure, tel le méthane, le propane, le butane, le GPL ou le gaz naturel, dans lequel on opère une oxydation catalytique partielle (1) d'un ou plusieurs hydrocarbures, à une température de 500 °C à 1000 °C, à une pression de 3

[Suite sur la page suivante]

WO 01/62662 A1



(74) Mandataire : MELLUL-BENDELAC, Sylvie; L'Air Liquide S.A., Service Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

à 20 bars, en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, tel l'air, pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ensuite, on récupère un mélange gazeux qui peut être ensuite purifié ou séparé, par un procédé PSA, TSA ou par perméation (3), pour produire, d'une part, de l'hydrogène ayant (5) ouvrant alimenter une unité de cogénération une pureté d'au moins 80 % et, d'autre part, un gaze résiduaire p. Selon une autre application, le mélange gazeux peut aussi être ensuite purifié en ses impuretés vapeur d'eau et dioxyde de carbone pour obtenir une atmosphère de traitement thermique contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'azote.

PROCEDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR OXYDATION PARTIELLE
D'HYDROCARBURES

La présente invention concerne un procédé de production d'un mélange
5 gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone
(CO) à partir d'au moins un hydrocarbure, dans lequel on opère une oxydation
catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, en présence d'oxygène ou
d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène et du monoxyde
de carbone.

10 L'hydrogène est un gaz largement utilisé notamment dans le domaine de
la chimie.

Ainsi, la production annuelle globale d'hydrogène est de l'ordre de 50
milliards de m^3 dont 95 % sont utilisés en raffinage, en pétrochimie, pour la
synthèse de méthanol ($MeOH$) et pour la production d'ammoniac (NH_3).

15 L'hydrogène marchand, c'est-à-dire la production non captive, ne
représente donc que quelques pour cents de cette production globale.

Or, compte tenu des besoins croissants en hydrogène marchand, de
l'ordre d'environ + 10 % par an, et des futurs besoins pressentis dans
l'industrie en général, notamment en chimie, en pétrochimie, en métallurgie, en
20 électronique, en chimie fine, dans la production d'énergie décentralisée, des
transports propres et non polluants, en utilisant les piles à combustible, et
compte tenu des problèmes soulevés par l'infrastructure de distribution de ce
produit, en particulier son transport, son stockage et les problèmes de sécurité
qui y sont liés, il apparaît de plus en plus nécessaire de disposer de sources
25 de production directement sur le site ("on site") d'utilisation.

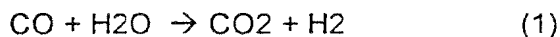
La production d'hydrogène en grande quantité se fait principalement
chez les raffineurs et les grands chimistes par différentes méthodes connues, à
savoir :

- par reformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures d'origine pétrolière
30 (naphta) ou du gaz naturel. C'est une réaction très endothermique, effectuée
entre 800°C et 900°C avec un ou des catalyseurs et à haute pression, par

exemple de l'ordre de 15 bars à 35 bars. Les brûleurs sont situés à l'extérieur des lits catalytiques et le mélange hydrocarbures/vapeur est préchauffé grâce à des échangeurs de chaleur qui utilisent les gaz chauds de combustion. Ce procédé permet d'atteindre des rapports de production H_2/CO entre 3 et 4
5 suivant le débit de vapeur.

- par reformage mixte : c'est un procédé auto-thermique où l'énergie thermique nécessaire au reformage à la vapeur sur catalyseur est par exemple apportée par la combustion partielle de CH_4 en CO_2 et H_2O . Par contre, le rapport H_2/CO est plus faible que lors d'une production par reformage à la
10 vapeur d'eau, c'est-à-dire de l'ordre de 2.2 à 2.5.

- par oxydation partielle d'hydrocarbures. Ce procédé ne nécessite pas de catalyseur. La combustion est effectuée entre $1300^{\circ}C$ et $1400^{\circ}C$ avec peu ou sans vapeur. Ce procédé est exothermique mais produit moins d'hydrogène que les procédés précédents. De plus, il faut favoriser au maximum la réaction
15 de production d'hydrogène par conversion du CO en présence de vapeur d'eau et sur catalyseur, selon la réaction (1) suivante :



20 De là, pour une production uniquement d'hydrogène, le reformage à la vapeur est le meilleur procédé actuel, en particulier lorsqu'il est associé à la réaction de conversion de gaz à l'eau et à un procédé PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à pression modulée) pour la purification de l'hydrogène ainsi produit.

25 Le rendement énergétique d'un tel procédé est excellent, c'est-à-dire jusqu'à 85% pour de grosses installations en valorisant la vapeur fatale.

Outre les unités de production spécifique, l'hydrogène marchand, donc en quantité importante, provient également d'autres sources, à savoir :

- de la récupération de l'hydrogène produit dans des opérations de
30 déshydrogénation en chimie et raffinage, par exemple par reformage et cracking catalytique ;

- du détournement d'une partie de l'hydrogène produit chez les producteurs captifs quand il est en excès. Cependant, cette source tend à se tarir compte tenu des besoins croissants en hydrogène, d'une part, pour la désulfuration des charges pour satisfaire aux normes environnementales qui se mettent en place et, d'autre part, pour le traitement hydrogénant de charges de plus en plus lourdes.

- de la production du coke en sidérurgie.

- de l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl) où l'hydrogène est coproduit en même temps que le Cl_2 .

10 Par ailleurs, il existe aussi de petites unités de production d'hydrogène faisant appel à la décomposition de molécules riches en atomes d'hydrogène, notamment par cracking thermique de NH_3 , par reforming catalytique de CH_3OH ou par dissociation électrolytique de H_2O .

Cependant, la production d'hydrogène à partir de NH_3 ou de CH_3OH 15 nécessite toujours une logistique de livraison de ces produits liquides.

De plus, l'ammoniac (NH_3) est un polluant néfaste pour l'environnement (toxicité, odeur, ...) et les réglementations sur ce produit deviennent de plus en plus sévères.

En outre, le prix d'achat de ces produits connaît des variations 20 importantes qui tendent à pénaliser la rentabilité globale des procédés, en particulier dans le cas du méthanol.

Par ailleurs, la production d'hydrogène par électrolyse consomme beaucoup d'énergie (de l'ordre de 5 kWh/Nm^3 de H_2 produit) et dans les pays où le prix du courant n'est pas bon marché, cette solution n'est pas adaptée 25 pour des débits supérieurs à $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Ces différents procédés de production d'hydrogène présentent donc de nombreux désavantages et aucun procédé de production actuel ne peut être considéré comme totalement satisfaisant du point de vue industriel.

Le problème qui se pose alors est de pouvoir proposer un procédé de 30 production d'hydrogène amélioré par rapport aux procédés connus, c'est-à-dire

qui soit de maintenance et de mise en œuvre aisées, d'investissement faible, qui utilise du gaz naturel ou du GPL pour la production d'hydrogène, et qui nécessite peu d'utilités : eau, vapeur.....

En d'autres termes, la présente invention vise à proposer un procédé de production d'hydrogène gazeux :

- qui soit peu consommateur d'énergie pour entretenir la réaction de production d'hydrogène, c'est-à-dire, si possible, mettant en œuvre une réaction auto-thermique ;
- ayant un rendement suffisant de conversion de l'hydrocarbure en hydrogène ;
- qui soit compact, d'investissement réduit et de simplicité d'entretien et d'utilisation ;
- qui autorise un démarrage automatique et un fonctionnement en toute sécurité, de préférence sans personnel sur place ;
- permettant d'utiliser une source primaire d'hydrocarbures peu chère ;
- qui soit adapté aux productions moyennes, c'est-à-dire de 50 Nm³/h à 300 Nm³/h.

La solution apportée par l'invention est alors un procédé de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane, dans lequel :

(a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO) ;

(b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO).

(c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C ;

(d) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (c) à une séparation

de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ;
et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou
5 plusieurs des caractéristiques suivantes :

- à l'étape (c), le refroidissement est opéré par échange gaz-gaz, gaz-eau ou refroidissement brutal à l'eau.

- l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, de préférence le rapport de débits volumique CH_4/O_2 est compris entre 1.5 et 2.1.

- 10 - le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une pression de 4 à 15 bars.

- l'étape (a) est opérée à une pression de 4 à 15 bars.

- le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.

- 15 - le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.

- le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40% (en vol.) d'hydrogène, 15 à 25% de CO et le reste étant de l'azote et
20 éventuellement des traces de CO_2 , H_2O ou d'autres impuretés inévitables, de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol.) d'hydrogène, 17 à 21% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO_2 , H_2O ou d'autres impuretés inévitables

- l'étape (a) est opérée dans au moins un réacteur endothermique.

- 25 - l'étape (a) est opérée à une température comprise entre 600°C et 1090°C, de préférence de 900 à 1000°C.

- à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 99.999999 % en volume d'hydrogène.

- 30 - la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation

membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets, de préférence un procédé PSA pour obtenir de l'hydrogène pur.

- le flux de gaz-déchets est envoyé vers une unité de cogénération servant à produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

- il comporte l'étape supplémentaire de :

- (e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

- l'atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote produite est utilisée dans une opération de traitement thermique des métaux.

- la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

- la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

25

Le principe de base de la présente invention est d'effectuer une oxydation partielle du méthane ou de GPL (habituellement, le gaz naturel contient essentiellement du CH₄, et des % de CO₂, N₂ et hydrocarbures plus lourds : propane, butane. Dans le cadre de la présente invention, on utilise du gaz naturel ou du GPL, mais du point de vue chimique ce sont bien les molécules CH₄, propane et butane qui sont oxydées partiellement) afin d'obtenir un mélange hydrogène / monoxyde de carbone suivant la réaction (2)

suivante :



5 Du point de vu de la production d'hydrogène, cette réaction conduit à la formation de deux molécules d'hydrogène pour une molécule de méthane.

La réaction (2) est exothermique mais l'enthalpie de la réaction est insuffisante pour atteindre des niveaux de température élevée, par exemple de 1300°C à 1500°C.

10 Dans les procédés classiques de combustion, c'est-à-dire sans catalyseur, il est nécessaire de brûler une partie du combustible.

Or, selon la solution de la présente invention, le principe est d'utiliser la combustion en milieu catalytique pour effectuer l'oxydation partielle du mélange $\text{CH}_4 / \frac{1}{2} \text{O}_2$ en H_2 et CO à des températures plus faibles, typiquement de 700 à 1100°C.

15 En effet, l'oxydation partielle par catalyse présente au moins les avantages suivants :

- le rendement d'extraction de l'hydrogène est proche de 100% car le rapport du volume de H_2 produit au volume de CH_4 consommé est proche de 2;
- elle ne nécessite pas de gestion de la vapeur d'eau à la différence des reformeurs à la vapeur ;
- 20 - elle peut s'effectuer avec de l'air, avec un ratio O_2/CH_4 proche de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation partielle et donc avec un débit d'air à comprimer minimal ; et
- elle ne nécessite pas d'appoint de chaleur par brûleur comme dans le cas des reformeurs à la vapeur.

25 Comme schématisé sur la figure 1, le principe de l'invention consiste à produire un mélange gazeuse riche en hydrogène (30 à 40% H_2 , environ 20% CO et le reste étant essentiellement N_2 et quelques % de CO_2 , H_2O et autres impuretés inévitables) par oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures, tel le méthane ou le gaz naturel.

Le mélange gazeux produit est ensuite refroidi à l'aide d'un échangeur

gaz-gaz ou gaz-eau, ou bien par refroidissement "brutal" ou "flash" (quench cooling en anglais) à l'eau et est envoyé subséquemment dans une unité de séparation par adsorption (PSA), après une étape éventuelle d'élimination des suies ou autres impuretés générées.

- 5 Si le mélange est généré sous pression au niveau du réacteur d'oxydation partielle catalytique, il n'est pas utile d'utiliser un compresseur pour alimenter l'unité PSA.

Le procédé PSA est alors alimenté sous pression par le mélange riche en hydrogène et il produit de l'hydrogène pur (pureté > 99.9 %) sous pression.

- 10 Le gaz résiduaire (off gas) du PSA, à pression proche de la pression atmosphérique ou supérieure si l'on souhaite valoriser le gaz résiduaire, par exemple une pression de 1.5 bar, riche en CO (env. 28%) et contenant encore de l'hydrogène (env. 15%), est envoyé dans une torchère ou bien un brûleur de chaudière pour effectuer de la co-génération de chaleur.

- 15 L'encombrement de vannes de l'unité PSA est rendu le plus compact possible afin de minimiser l'investissement en matériel, de préférence on utilise une ou des vannes rotatives.

Cette technologie permet également de réduire le temps de cycle du procédé PSA, typiquement les cycles ont une durée de 0.1 à 3 minutes.

- 20 Ainsi, la productivité du système est accrue et, par conséquent, le volume des récipients contenant les adsorbants, pour une même quantité de gaz produit, est diminué.

L'hydrogène pur produit est ensuite envoyé sous pression dans le réseau du client.

- 25 Le procédé de l'invention élimine donc l'étape de réaction dite de gaz à l'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Le rendement de production d'hydrogène est alors moins bon mais, dans le cadre de la production d'hydrogène en petite quantité (moins de 300 m³/h), le rendement énergétique n'est plus primordial.

- 30 Dans le prix du gaz produit, la part liée à l'investissement devient la plus importante.

De là, le fait de simplifier le procédé (réacteur catalytique de conversion de gaz à l'eau, unité de production d'eau déminéralisée) est plus intéressant pour produire une molécule d'hydrogène par molécule de CH_4 consommé.

De plus, un autre élément extrêmement important dans le cas de la production d'hydrogène sur site, est la maintenance et la simplicité d'utilisation car la simplification du procédé permet de diminuer les frais de maintenance et d'opération de l'unité.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, l'oxydation partielle catalytique est effectuée à l'aide d'un réacteur mettant en œuvre le catalyseur en lit fixe avec écoulement axial ou radial et opérant sous pression élevée, par exemple une pression de l'ordre de 5 à 20 bars et ce, contrairement aux générateurs dits "endothermiques", usuellement utilisés dans diverses applications de traitement thermique, qui opèrent généralement à des pressions plus basses, c'est-à-dire typiquement inférieure à 1.5 bars.

La figure 2 ci-jointe représente une évaluation, à partir de calculs basés sur l'équilibre thermodynamique, de la composition de l'atmosphère gazeuse produite par un procédé selon l'invention qui montre clairement que les taux de conversion sont supérieurs à 90%, et la figure 3 représente, quant à elle, une évaluation analogue de l'influence de la richesse du mélange gaz naturel/air sur la formation de suies et sur le rendement en hydrogène afin de maximiser la quantité d'hydrogène produite par rapport à la quantité de gaz naturel consommée.

Plus précisément, la figure 2 montre, d'une part, l'évolution du rapport de H_2 produit par Nm^3 de gaz naturel consommé en fonction de la température, dans le cas d'une réaction mettant en œuvre $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'air et, d'autre part, l'évolution de la composition molaire en carbone solide dans l'atmosphère produite en fonction de la température.

Il apparaît que, pour chaque température étudiée, un maximum de rendement en hydrogène est situé dans le domaine des faibles richesses en gaz naturel du mélange gaz naturel/air.

Ce maximum est d'autant plus important que la température est élevée et

correspond toujours à une composition du mélange gaz naturel/air pour laquelle la quantité de carbone solide produite est très faible, voire négligeable.

De plus, la réaction $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ se faisant avec une augmentation du nombre de moles, elle est favorisée de façon thermodynamique par une diminution de la pression totale.

Cette influence est mise en évidence sur la figure 3 qui représente l'évolution de la teneur en hydrogène dans l'atmosphère produite en fonction du débit de gaz naturel, pour 2 pressions et 3 températures différentes de mise en oeuvre.

On remarque aussi que plus la température est élevée, plus l'écart entre la composition en hydrogène obtenue à 10 bars et à 6 bars se réduit.

En d'autres termes, le principe de l'invention repose donc sur la production d'un mélange gazeux riche en hydrogène (par exemple 36% H_2 , 41% N_2 , 20% CO) par oxydation partielle catalytique opérant préférentiellement sous pression (de l'ordre de 10 bars) et à une température inférieure à 1100°C, préférentiellement à moins de 1000°C.

Dans cette optique, les gammes suivantes peuvent être envisagées pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention :

- pression : 5 à 20 bars absolus.
- température : 650 à 1000°C, sachant que les générateurs endothermiques classiques du commerce opèrent à plus haute température (>1100°C).
- richesse du mélange CH_4 / O_2 : le rapport du débit en volume de CH_4 sur le débit en volume d'oxygène est compris entre 1 et 2.5, préférentiellement entre 1.5 et 2.

Comme représenté sur les figures 1 et 4, le réacteur catalytique 1 alimenté en air et en gaz naturel, peut être rempli, totalement ou partiellement, de catalyseur, par exemple le lit de catalyseur peut être supporté sur une hauteur d'un matériau inerte, telles des billes de céramique, d'alumine non activée..., ou pris en sandwich par ces mêmes matériaux.

Le catalyseur est composé d'une phase active métallique déposée sur un

support poreux. Le métal peut être du nickel ou des métaux nobles, tel que le platine, le rhodium, le palladium ou une combinaison de ceux-ci, et le support peut être de l'alumine, une zéolite, de la silice, un aluminosilicate ou du carbure de silicium.

- 5 L'unité de séparation 7 située en aval du réacteur catalytique 1 peut être une unité de type PSA ou TSA, ou une unité mettant en oeuvre des membranes polymères.

En outre, les suies présentes dans le flux de gaz sortant du réacteur 1 catalytique peuvent être éliminées en 2 par un dispositif cyclone, un filtre
10 mécanique, un dépoussiéreur électrostatique ou un dispositif analogue.

L'invention peut être appliquée pour produire de l'hydrogène pur ou pour produire des atmosphères spécifiques de traitement thermique des métaux.

Ainsi, pour produire de l'hydrogène pur, l'unité de séparation est par exemple une unité PSA ou un système à membrane, comme schématisé sur la
15 figure 1 ci-annexée.

L'unité PSA (en 3) est alimentée (en 6) sous pression par le mélange gazeux riche en hydrogène, ce qui lui permet de produire de l'hydrogène pur (en 4) sous pression.

Le gaz résiduaire, à pression proche de la pression atmosphérique, riche en
20 CO (27 %) et contenant encore de l'hydrogène (~15 %), est envoyé (en 5) dans une torchère ou bien un brûleur de chaudière pour effectuer de la cogénération de chaleur.

En travaillant avec des cycles d'adsorption courts, typiquement de l'ordre de 60 secondes ou moins, la productivité du système PSA est accrue et, par
25 conséquent, pour une même quantité de gaz produit, le volume des adsorbants du PSA est diminué.

L'hydrogène pur produit (en 4) est ensuite envoyé sous pression dans le réseau du client.

Le procédé de l'invention permet donc d'éliminer l'étape classique de
30 réaction dite de gaz à l'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Le rendement de production d'hydrogène est donc moins bon, mais dans le

cadre de la production d'hydrogène en petite quantité, c'est-à-dire moins de 300 Nm³/h, la problématique du rendement énergétique n'est plus primordiale. En effet, dans le prix du gaz produit, la part liée à l'investissement devient la plus importante.

- 5 Dès lors, le fait de simplifier le procédé, c'est-à-dire d'éliminer le réacteur catalytique de « shift conversion » et l'unité de production d'eau déminéralisée, est plus intéressant que d'accroître le rendement de production d'hydrogène.

10 De plus, un second élément extrêmement important dans le cas de la production d'hydrogène « sur site » est la maintenance et la simplicité d'utilisation. En effet la simplification d'un procédé permet de diminuer les frais de maintenance et d'opération de l'unité car ces frais sont du même ordre que ceux liés à la consommation de gaz naturel ou à l'amortissement du matériel.

15 Par ailleurs, comme schématisé sur la figure 4 ci-annexée, pour produire des atmosphères spécifiques de traitement thermique, l'unité de séparation 7 est une unité TSA (Temperature Swing Adsorption = Adsorption à Température Modulée) ou PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à Pression Modulée) alimentée (en 6) avec du gaz à une pression de l'ordre de 10 bars et comprenant de 1 à n lits, qui comportent des adsorbants (alumine activée, 20 zéolite, charbon actif), laquelle produit (en 8) un mélange réducteur CO/H₂ exempt d'espèces oxydantes (H₂O, CO₂), celles-ci étant arrêtées par l'unité de séparation 7 qui permet d'éliminer la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans le flux gazeux (teneurs <1 ppm en eau). A titre de comparaison, les générateurs existants produisent une atmosphère contenant une fraction 25 molaire en eau inférieure à 1%, soit 10 000 fois plus élevée.

La régénération des adsorbants de l'unité de séparation 7 peut s'effectuer à l'aide d'azote disponible sur le site ou avec une partie du produit, ou bien encore d'un autre gaz sec et faiblement chargé en CO₂ présent sur le site.

Revendications

1. Procédé de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane, dans lequel :
- (a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à $1200^{\circ}C$, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) ;
- (b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO).
- (c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement jusqu'à une température comprise entre $-20^{\circ}C$ et $+80^{\circ}C$;
- (d) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (c) à une séparation de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ; et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape (c), le refroidissement est opéré par échange gaz-gaz, gaz-eau ou refroidissement brutal à l'eau.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, de préférence le rapport de débits volumique CH_4/O_2 est compris entre 1.5 et 2.1.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une pression de 4 à 20 bars.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une pression de 3 à 15 bars.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40%
10 (en vol.) d'hydrogène, 15 à 25% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO₂, H₂O ou d'autres impuretés inévitables, de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol.) d'hydrogène, 17 à 21% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO₂, H₂O ou d'autres impuretés inévitables

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée dans au moins un réacteur endothermique.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une température comprise entre 600°C et 1090°C, de préférence de 900 à 1000°C.

20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en qu'à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 99.999999 % en volume d'hydrogène.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce
25 que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchet, de préférence un procédé PSA pour obtenir de l'hydrogène pur.

30 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le flux de gaz-déchet est envoyé vers une unité de cogénération servant à

produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape supplémentaire de :

5 (e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote produite est utilisée dans une opération de traitement thermique des métaux.

15 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

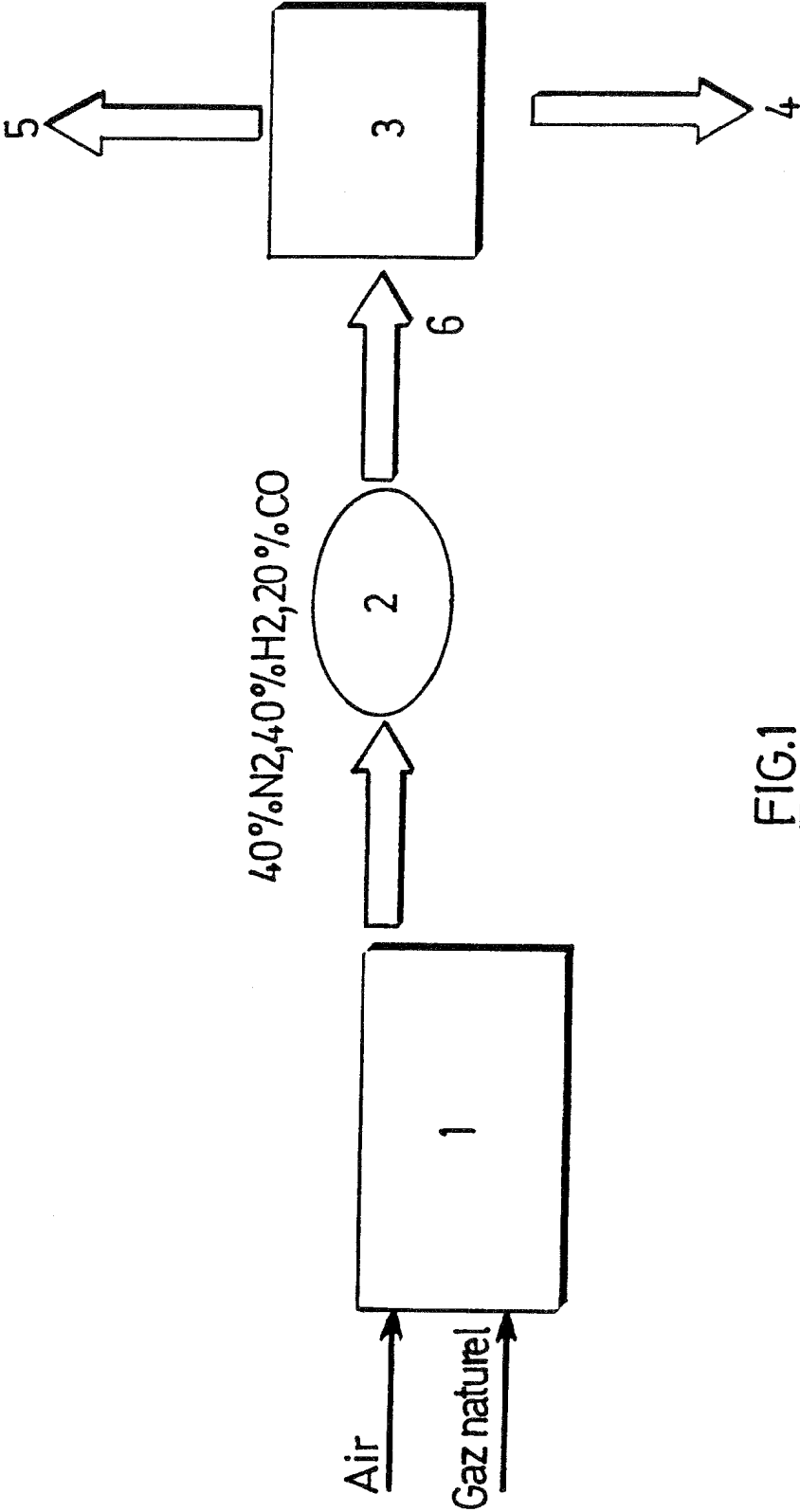
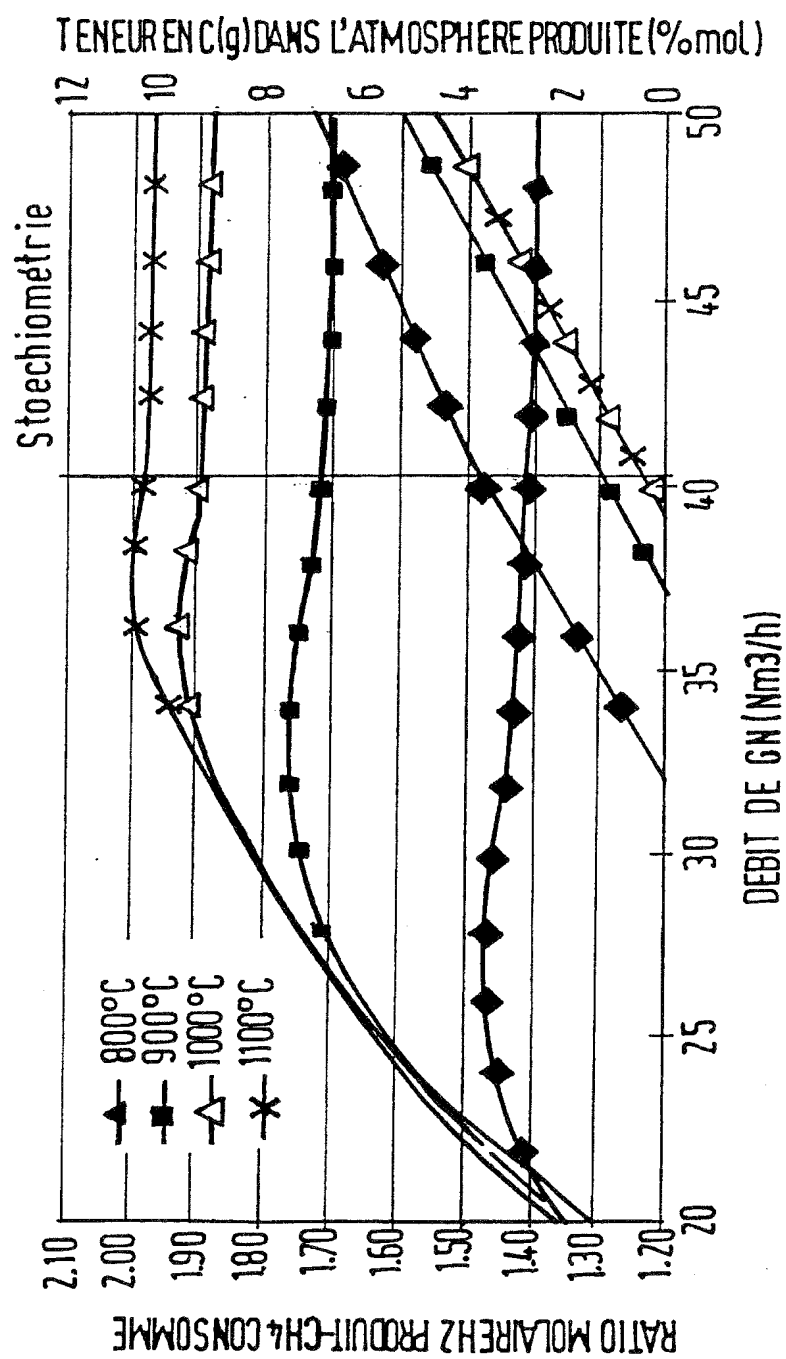


FIG.1

FIG. 2

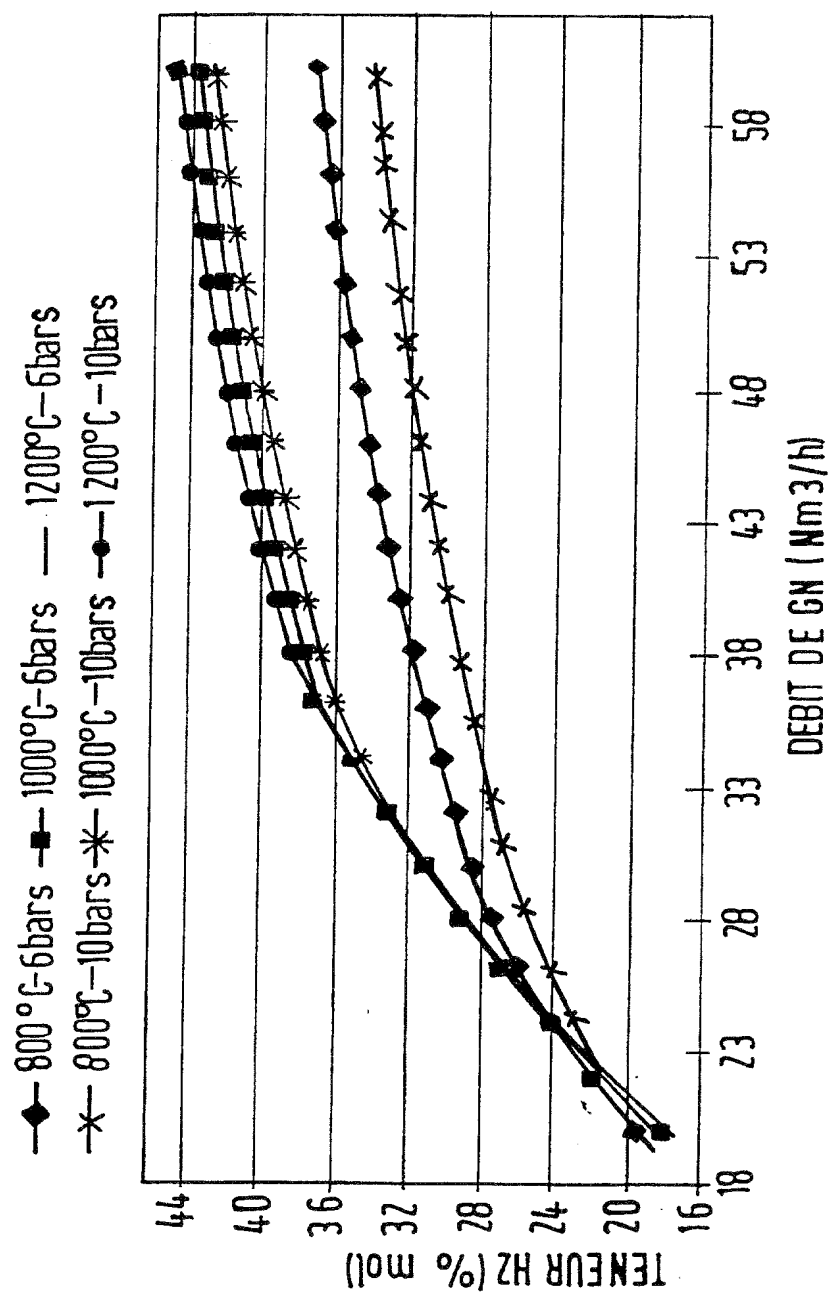
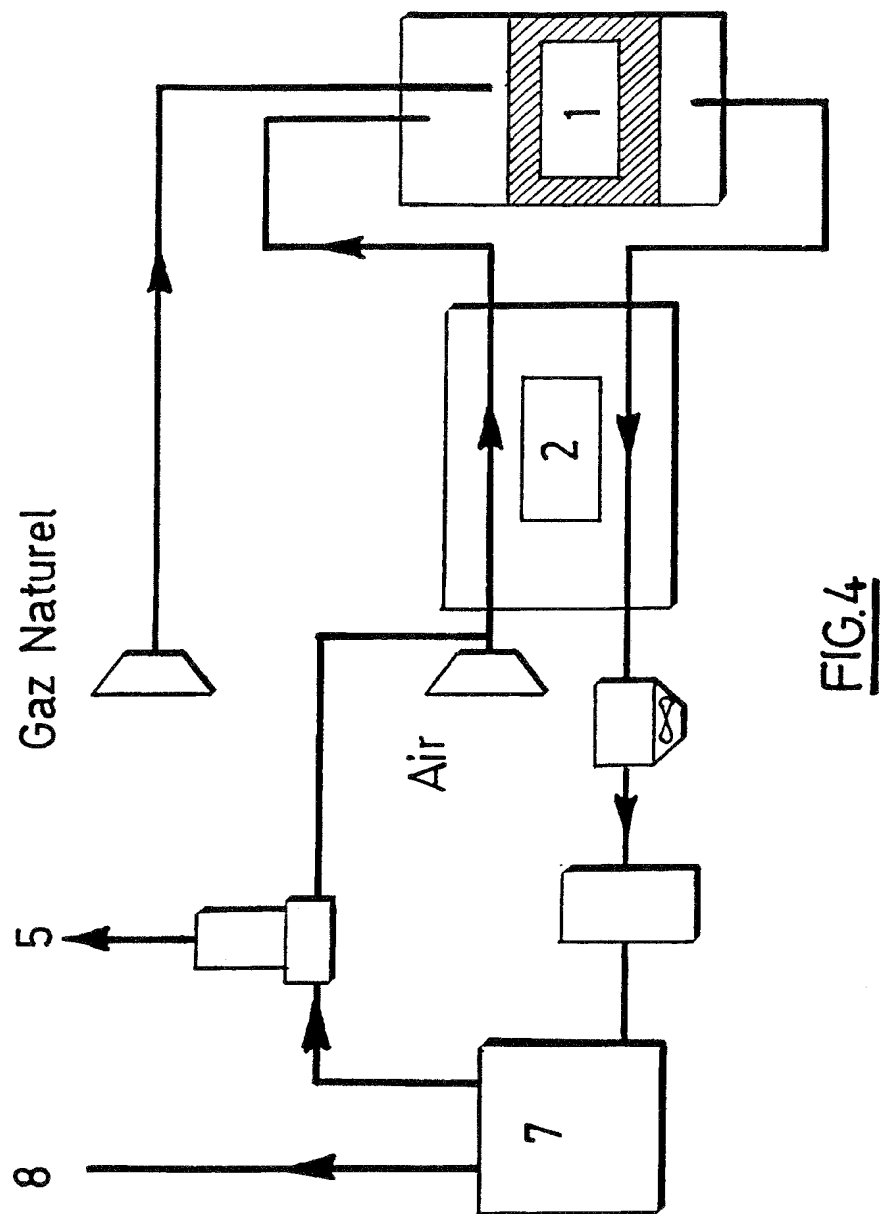


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/00519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/38 C01B3/56 C01B3/50 B01D53/047 B01D53/04
B01D53/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 15483 A (SHELL INT RESEARCH) 1 April 1999 (1999-04-01) page 3, line 5 -page 7, line 4 page 7, line 19 - line 34 ----	1-12,16
X	US 5 720 901 A (DE JONG KRIJN PIETER ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) column 7, line 65 -column 8, line 27 ----	1-10
X	US 5 486 313 A (DE JONG KRIJN P ET AL) 23 January 1996 (1996-01-23) column 8, line 13 -column 9, line 4 examples ----	1-10
A	WO 90 06282 A (DAVY MCKEE CORP) 14 June 1990 (1990-06-14) page 24, line 5 -page 26, line 15 claims; figure 6 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 968 457 A (BARLOW ALAN RUSSELL ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 7, line 58 -column 9, line 34 claims ----	1,2,6-8. 15
A	US 5 746 985 A (TAKAHASHI TOMONORI) 5 May 1998 (1998-05-05) the whole document ----	1,12
A	E. KIKUCHI: "Steam reforming and related reactions in hydrogen-permselective membrane reactor" SEKIYU GAKKAISHI, vol. 39, no. 5, 1996, pages 301-313, XP000791192 Japan page 310 -page 312 -----	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00519

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9915483 A	01-04-1999	AU 731318 B AU 1027899 A EP 1017654 A NO 20001523 A ZA 9808727 A	29-03-2001 12-04-1999 12-07-2000 23-03-2000 23-03-1999
US 5720901 A	24-02-1998	AT 179395 T AU 682239 B AU 1317395 A BR 9408420 A CA 2179911 A CN 1139416 A,B DE 69418213 D DE 69418213 T WO 9518062 A EP 0737163 A ES 2133719 T JP 9502695 T NO 962682 A NZ 277807 A RU 2132299 C SG 48008 A ZA 9410245 A	15-05-1999 25-09-1997 17-07-1995 26-08-1997 06-07-1995 01-01-1997 02-06-1999 14-10-1999 06-07-1995 16-10-1996 16-09-1999 18-03-1997 15-08-1996 24-04-1997 27-06-1999 17-04-1998 29-08-1995
US 5486313 A	23-01-1996	AU 1317495 A BR 9408422 A CA 2179910 A CN 1139417 A WO 9518063 A EP 0737164 A JP 9504770 T NO 962683 A NZ 277808 A ZA 9410246 A	17-07-1995 26-08-1997 06-07-1995 01-01-1997 06-07-1995 16-10-1996 13-05-1997 16-08-1996 24-04-1997 02-08-1995
WO 9006282 A	14-06-1990	AU 4754890 A CA 2004219 A CN 1043290 A	26-06-1990 31-05-1990 27-06-1990
US 5968457 A	19-10-1999	US 5785774 A US 5441581 A BR 9900105 A CN 1227819 A EP 0931842 A JP 11315323 A BR 9502662 A CA 2150971 A CN 1126173 A,B EP 0686701 A JP 8169701 A KR 252709 B	28-07-1998 15-08-1995 25-01-2000 08-09-1999 28-07-1999 16-11-1999 27-02-1996 07-12-1995 10-07-1996 13-12-1995 02-07-1996 15-04-2000
US 5746985 A	05-05-1998	JP 7315802 A	05-12-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Recherche Internationale No
PCT/FR 01/00519

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01B3/38 C01B3/56 C01B3/50 B01D53/047 B01D53/04 B01D53/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01B B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 15483 A (SHELL INT RESEARCH) 1 avril 1999 (1999-04-01) page 3, ligne 5 -page 7, ligne 4 page 7, ligne 19 - ligne 34 ---	1-12,16
X	US 5 720 901 A (DE JONG KRIJN PIETER ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) colonne 7, ligne 65 -colonne 8, ligne 27 ---	1-10
X	US 5 486 313 A (DE JONG KRIJN P ET AL) 23 janvier 1996 (1996-01-23) colonne 8, ligne 13 -colonne 9, ligne 4 exemples ---	1-10
A	WO 90 06282 A (DAVY MCKEE CORP) 14 juin 1990 (1990-06-14) page 24, ligne 5 -page 26, ligne 15 revendications; figure 6 --- -/--	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> * Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </div> <div style="flex: 1;"> *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: large;">12 juin 2001</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: large;">22/06/2001</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: large;">Van der Poel, W</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. .e Internationale No

PCT/FR 01/00519

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 968 457 A (BARLOW ALAN RUSSELL ET AL) 19 octobre 1999 (1999-10-19) colonne 7, ligne 58 -colonne 9. ligne 34 revendications ----	1,2,6-8, 15
A	US 5 746 985 A (TAKAHASHI TOMONORI) 5 mai 1998 (1998-05-05) le document en entier ----	1,12
A	E. KIKUCHI: "Steam reforming and related reactions in hydrogen-permselective membrane reactor" SEKIYU GAKKAISHI, vol. 39, no. 5, 1996, pages 301-313, XP000791192 Japan page 310 -page 312 -----	1,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den .e Internationale No

PCT/FR 01/00519

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9915483	A	01-04-1999	AU 731318 B AU 1027899 A EP 1017654 A NO 20001523 A ZA 9808727 A	29-03-2001 12-04-1999 12-07-2000 23-03-2000 23-03-1999
US 5720901	A	24-02-1998	AT 179395 T AU 682239 B AU 1317395 A BR 9408420 A CA 2179911 A CN 1139416 A,B DE 69418213 D DE 69418213 T WO 9518062 A EP 0737163 A ES 2133719 T JP 9502695 T NO 962682 A NZ 277807 A RU 2132299 C SG 48008 A ZA 9410245 A	15-05-1999 25-09-1997 17-07-1995 26-08-1997 06-07-1995 01-01-1997 02-06-1999 14-10-1999 06-07-1995 16-10-1996 16-09-1999 18-03-1997 15-08-1996 24-04-1997 27-06-1999 17-04-1998 29-08-1995
US 5486313	A	23-01-1996	AU 1317495 A BR 9408422 A CA 2179910 A CN 1139417 A WO 9518063 A EP 0737164 A JP 9504770 T NO 962683 A NZ 277808 A ZA 9410246 A	17-07-1995 26-08-1997 06-07-1995 01-01-1997 06-07-1995 16-10-1996 13-05-1997 16-08-1996 24-04-1997 02-08-1995
WO 9006282	A	14-06-1990	AU 4754890 A CA 2004219 A CN 1043290 A	26-06-1990 31-05-1990 27-06-1990
US 5968457	A	19-10-1999	US 5785774 A US 5441581 A BR 9900105 A CN 1227819 A EP 0931842 A JP 11315323 A BR 9502662 A CA 2150971 A CN 1126173 A,B EP 0686701 A JP 8169701 A KR 252709 B	28-07-1998 15-08-1995 25-01-2000 08-09-1999 28-07-1999 16-11-1999 27-02-1996 07-12-1995 10-07-1996 13-12-1995 02-07-1996 15-04-2000
US 5746985	A	05-05-1998	JP 7315802 A	05-12-1995